◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-274534

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成 2年(1990)11月8日

B 32 B 27/02 B 05 D 1/18 6701-4F 6122-4F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

9発明の名称 構造膜材料および膜伏構造物と、これらの製造方法

②特 願 平1-97220

②出 願 平1(1989)4月17日

⑩発 明 者 川 島 親 史 東京都目黒区柿の木坂 2 -21-22

⑩発 明 者 吉 田 誠 一 埼玉県入間郡日高町新堀964-4

⑩発 明 者 古 賀 保 文 埼玉県所沢市小手指町1-9-3 B-504

⑪出 願 人 セントラル硝子株式会 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

社

份代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 和 曹

1. 発明の名称

構造膜材料および膜状構造物と、これらの製造方法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1) ポリエステル繊維クロスの関面を、軟質塩化ビニルで被覆したターポリンの関面にPMMA 系接着剤圏を設けたのち、その一面に軟質フッ素樹脂を積層した構造膜材料。
 - 2) 少なくとも一種類の含フッ素単量体を含む一種類以上の単量体と、分子内に二重結合とと、分子内に二重結合とと、分子内になりまする単量体とを共重合させて、その分子内にペルオキシ基を含有し、かつガラス転移温度が室温以下で数さるの、これにフッ化ビニリデンをグラフト重合させた軟質フッ素樹脂を使用する請求項1記載の構造膜材料。
 - 3) ポリエステル繊維クロスを軟質塩化ビニル

樹脂ペーストに浸漬、引上げ、乾燥してターポリンを製造し、該ターポリンの両面にPMMA 系接着剤を塗布乾燥し、その一面に飲質ファ 素樹脂を含む溶液をコーティングすることを 特徴とする構造膜材料の製造方法。

- 4) 請求項1記載の構造膜材料を複数枚熱險着 してなる膜状構造物。
- 5) 請求項3記載の方法により製造した構造膜材料の複数枚を、再周波ウェルダーにより接合溶着することを特徴とする膜状構造物の製造方法。
- 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は耐候性、防汚性、柔軟性、低燃焼性、気密性に優れ特にエアードーム、倉庫、フレキシブルコンテナー、自動車や大型機械などのカバーに適する柔軟性を育するファ素樹脂を使用した構造膜材料およびその接合物からなる膜状構造物、ならびにこれらの製造方法に関する。

(従来技術)

エアードームなどの構造膜材料として、ガラス繊維クロスにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等をコーティングしたものなどー部のファ素樹脂が使用されはじめている。これら膜裂造の大面積化においては、テトラフルオロレチエン(TFE)ーへキサフルオロプロペン(HFP)共重合樹脂(FEP)のテープを介在させての熱溶着がおこなわれ、またさらに接合強度が要求される場合には、縫い合わせを併用している。

また、塩化ビニル樹脂などの軟質合成樹脂フィルムの表面にフッ素系高分子(PTFE、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等)のフィルム層を形成して 膜体とし、核膜体同志を帯状フィルムを介して 熱溶着する方法(特開昭60-125637号公報)。さ らに合成繊維系の粗密度織物を芯地とし、その 両面に軟質塩化ビニル樹脂皮膜を形成した軟質 塩化ビニルシート表面にPVDFとアクリル系 樹脂との御い積層フィルムをVDF層が最上層となるように融着一体化したシートをポリメチルメタクリル(PMMA)フィルムを介在させるか、または該シートの接着すべき部分に溶液状アクリル系樹脂を整布し熱風等にて乾燥したのち、該シート同志を加熱、加圧溶着する方法(特開昭60-52328号公報)等が知られている。(発明が解決しようとする問題点)

従来の構造膜材料として知られているフッ塞 樹脂は、耐熱性、耐候性、気密性などに優れているが、柔軟性および加工性に乏しく構造膜材料のトップ層として使用した場合、気温の変化への追従ができないために長年使用していると構造膜材料の基材との間での層剝離が生じたり、落下物などによるとど割れ、白化あるいは施工時に生じるシワがそのまま残留するなどの欠点があった。

また核フッ素樹脂層は不活性で熱的、化学的に極めて安定であるが構造膜材料として要求される接合強度を得るためには、加熱のみによる

接着加工では不十分であり、縫製等を併用せざ るを得なかった。

本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消するために創案されたものであり耐候性、防汚性、柔軟性、低燃焼性、気密性を備えた構造膜材料および充分な機械的強度、耐久性を備えて接合された構造膜材料としての積層体の提供、ならびにその製造法、さらにはこれを利用した膜状構造物とその製造方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

飲質フッ素樹脂を構造膜材料として用いることである。

この軟質ファ素樹脂の製法については本発明者らが、特公昭62-34324に開示しているが、本発明の目的とする構造膜材料、および膜状構造物として用いる軟質ファ素樹脂としては、その溶解性、耐候性、防汚性等の検討より、幹ポリマーにファ化ビニリデンをグラフト共重合したものが適しており、かつその割合は幹ポリマー100重量部に対してファ化ビニリデン単量体20~80重量部のグラフト重合をさせたものが望ましい。

この範囲よりフッ化ビニリデンが少ないとコーティング、溶融成形によって得られる皮膜強度が弱く、曲げ時に破断するといった不都合を生じ、多い場合には目的とする皮膜の柔軟性が失われる。

ここで用いられる不飽和 ベルオキシドとして は、t-ブチルベルオキシメタクリレート、t-ブ チルベルオキシクロトネート等の不飽和ベルオ キシエステル類、およびt-ブチルベルオキシアリルカーボネート、Pメンタンベルオキシアリルカーボネート等の不飽和ベルオキシカーボネート朝が例示できる。

また、含つっ素単量体の一種以上の組成としては、フッ素ゴムの組成を育する弾性低合体で、フッ化ピニリデン(VDF)とヘキサフルオロピロペン(HFP)の二元系、VDFとHFPとテトラフルオロエチレン(TFE)の三元系などの単量体組成が例示できる。

該問題をポリエステル繊維クロスと軟質塩化ビニル樹脂の組合わせから成るターボリンのトップ層として用いることにより、構造膜に受求される一般的な特性である耐候性、防汚性、柔軟性、防シワ性、低燃焼性および溶接、接着などの二次加工性のいずれをも満足する構造膜材料が得られる。

該軟質フッ素樹脂はサンシャインウェザォメ

ータでの促進咽窩試験では5000時間経過後でも引張特性(破断強度、伸び)の保持率は90%以上と良好であり、フィルムの透明性もほとション変化しない。また、柔軟性の尺度であることである。とないなり柔軟性におしている。というには樹脂は融点約165で、低温使用をある。さらに核樹脂は融点約165で、低温使用限のように変化とない。製造において1万時間経過後でも柔軟性、引張特性などの性質はほとんど変化せず、熱劣化しにくい。

本発明に用いるターボリンクロスとしては、 引張強力が80 kg/3 cm 以上のボリエステル繊維クロスが適しており、ポリエステルクロスは耐シッ性、屈曲回復性、型保持性、寸法安定性が良く真度の引張抵抗力をもち耐候性に優れている。 そしてこの繊維は、他の樹脂となじみやすいという特性をも有している。またこのボリエステ

ル繊維クロスに防水性をもたせるための樹脂としては柔軟性、加工性、経済性等を考慮して軟 質塩化ビニル樹脂の使用が好ましい。

なおポリエステル繊維クロスー軟質塩化ビニ ル樹脂製ターポリンの製造方法としては、軟質 塩化ビニル樹脂ペーストにポリエステル繊維ク ロスを浸漬し引き上げ乾燥、加圧する方法。あ るいは、軟質塩化ビニル樹脂のカレンダー成形 によって得られるフィルムをポリエステル繊維 クロスの関面に接着する方法等、目的によって 使いわけられる。これらの方法によって製造さ れるターポリンは様々な用途に用いられており、 これらは市場で容易に入手でのるものであるが このターポリンをテントなどの構造膜材料なら びにこれを用いた膜状構造物として使用した場 合には、使用中に塩化ビニル樹脂の耐候性が低 下するために引き起こされる強度低下、故シー ト表面への可塑材の移行、塵埃の付着による美 観の低下、カビの発生などが認められ、膜材料 としては不十分である。本発明はこれらのター

本発明におけるポリエステル繊維クロスー飲質塩化ビニル樹脂ターポリンのもつ特長の一つに接合の容易さが挙げられる。すなわち該ターポリンはその接合において新たな接着剤の強布あるいは接着テープ等を使用せずにそのまま熱風加圧溶着ならびに高周波ウェルダーによる溶

着の闵方が可能という利点を持っている。

本発明は、彼ターポリンの表面に飲養ファ素 樹脂皮膜を積層させるにあたり、上記接合特性 の維持を図ることができる点において従来知ら れているPVFあるいはPVDFフィルムを積 層した構造膜材と大きく相違する点である。

すなわち従来法の熱風加圧溶着法においては、 積層シートの表面と裏面の樹脂が同一温度で溶 融しかつ充分な接着強度を発現しうる相溶性を 有している必要がある。さらに表面皮膜の膜厚 が薄い場合には表面皮膜とターポリン間の接着 層もこの溶着に関与してくるため、裏面の樹脂 と接着層の樹脂が同一かまたは相溶性の良いこ とが必要となる。

また周波ウェルダー溶着法は、その接合部の巾が目的とする強度に応じて自由にかえられるあるいは曲線溶着ができる有用な溶着法であるが、一般的にフッ素樹脂は誘電正接の値が小さく高周波による発熱量が小さいために高周波ウェルダーによる溶着は困難か、できてもその接

合強度は低いことが知られている。

本発明者らは種々のフッ素樹脂について検討した結果、本発明に用いた軟質フッ素樹脂がASTM D150で測定した10*IIzにおける誘電正接の値が0.28とPVDPの0.16、PTFEの2×10**に比べて大きく、高周波溶着特性に受れていることを見出したものである。なお、従来混されているPVFフィルムとターポリンの組合わせについては、PVFの溶融温度と分解温度が接近しているためいずれの溶着法も困難であることが知られている。

以上のような事実をふまえ、溶着性能を満足する種間シートの裏面樹脂ならびに飲質フッポ樹脂皮膜とターポリン間の接着周樹脂について種々検討した結果、PMMA系接着材のみが構造膜材料、さらにはこれを用いた膜状構造物として要求される接着強度、接合強度を与えることを見出したものである。なお、PMMA系樹脂は軟質フッ素樹脂の溶融温度180~220℃で十分に溶融し、かつ軟質フッ素樹脂、塩化ビニル

樹脂の双方に相溶性を有するものである。

本発明に有用なメタクリル酸メチル樹脂には、メタクリル酸メチルの単独重合体およびメタクリル酸メチルと他の不飽和単量体の共重合体は25モル%以下)が含まれ、共重合単量体としては例えば、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シェチャン、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

また変性 P M M A 接着剤として市販されているものも使用でき、 P M M A 系樹脂の変性の令としては側鎖にアミノ基を導入したものなどが知られてレンイミン構造をもたせたものなどが知られており、これらは通常30~40%の固形分譲度の有機溶剤溶液の形としターポリン表面にコーティングし乾燥することによって P M M A 系樹脂のない皮膜を生成させることができる。なお、こ

れら接着剤間の厚みは数μ程度で十分である。

本発明の構造膜材料の経済的な製造方法は、 ターポリンの関面にPMMA系接着剤を薄く盤 布し乾燥後その一面に軟質フッ素樹脂のDMF 溶液をコーティングし乾燥させるものである。

以下実施例により本発明を辞述するが、これ らによって限定されるものではない。

实施例1

(A) 幹ポリマーの製造

30 & 容量のステンレス製オートクレーブに水15kg、過硫酸カリウム30g、パーフロロオクタン酸アンモニウム40g およびt・ブチルベルオキシアリルカーボネート30gを加え、排気フッ化ビニリデン単量体2.3kgを仕込み、排りフルオロエチレン単量体2.3kgを仕込みを行ない、反応終了時に慢伴の回転数を上げることによってポリマーを折出させ、パウダー状のポリマーを得た。水洗、乾燥後の収量は5.0kgで、共血合体中のt・ブチルヘルオキシアリルカーボネートにもとづく活性酸素量は、コウ素満定法により、0.041%と測定された。

(B) グラフト銀合体の製造

上記の共銀合反応で得られた幹ポリマー144 g とフロンR113 1500gを 2 & 容量のステンレ ス製オートクレーブに仕込み排気後ファ化ビニリデンモノマー100gを仕込み98℃で22時間グラフト重合を行なった。生成したポリマーを溶媒と分離後、水洗、乾燥し白色粉末の飲質フッ素樹脂224gを得た。このポリマーの融点はDSCにて167℃と測定された。またこのポリマーを170℃に加熱した二本ロールで混練して得られたシート状成形物を圧縮(温度200℃、圧力80kgf/cd)して2mm厚×160mmのシートを作成した。このシートのショアーD硬度は50であった。

(C) 軟質フッ素樹脂の溶解

上記のグラフト重合で得られた軟質ファ素 樹脂45gを500㎡のステンレス製ビーカーに入れ、N.N-ジメチルホルムアミド (DMF) 255gを加え50℃に加温しなから特殊機化工業 機製T.K ホモディスパーにて 1 時間提拌し、その換放冷により室温まで冷却して軟質ファ 素樹脂のDMF溶液を得た。

この溶液の25℃における粘度はB型粘度計

にて3000cpと測定された。

(D) 積層シートの製造

ポリエステル繊維クロスと軟質塩化ビニル 樹脂との複合ターポリン(酸クラレ製 商品番号E-5 厚み約500μ)の関面にそれぞれPMM A系接着剤(ソニーケミカル)製 商品番号SC -462、固形分濃度29~31%、粘度300cp(25℃)) を薄くコーティングし、常温で溶剤を揮散さ せて2~3μ厚の接着層を形成した。

次に(C)で製造した軟質ファ素樹脂溶液をコーティングした。コーティング方法はターポリン上に溶液を流し塗りし、アプリケーターにて厚みをそろえた後、100℃のオーブン中5分間乾燥して約20μ厚の皮膜を得た。

(E) シートの高周波ウェルダーによる接合なら びに接着性試験

数シートを重ね合わせ 3 mm × 300 mm の平型 電極を用い、再周波ウェルダー(精電含電子 工業(制製 KV-3000TD) にて出力調整目盛40、 5 動間の条件で溶着した。次いでこの溶着シー トから溶着部が長手方向の中央に位置するように25×125mmの試験片を切りとり、引張試験概にて23℃にて50mm/minの速度で引張試験を行なった。引張破断荷重は82kg/25mmと測定されE-5自体の引張破断荷重109kg/25mmの約75%を示した。この試験における破断個所は飲質フッ素樹脂とPMMA系接着剤層の界面であるたける以上記破断荷重の値は実質的にこれらの組の接着力を測定したことになり、高周波ウェルダーにて溶着した部分の接合強度はそれ以上あるといえる。

(P) 耐污染性試験

(D)で製造したシートとクラレ映製R-5の100 am 角域験片を下記の組成の汚れ物質とともに ボールミル中に入れ、常温で一週間混合した のちとり出して水洗後の汚れ度合を5段階で 評価したところ、第1 表に示す結果を得、(D) で製造したシートの防汚性が明らかであった。

. (汚れ物質組成)

	重量%
ピートモス	40
セメント	24
1 v - ·	24
カーポンプラック	1.5
酸化鉄	0.5
流動パラフィン	10

第1表

	評価面	評価*
実施例	飲質フッ素樹脂	4 級
比較例	軟質塩化ビニル	1 級

評価は汚性用グレースケール(JISL0805) により判定 5級(汚れなし)←→1級(汚れ大)

実施例 2

(イ) 軟質フッ素樹脂溶液の調整

実施例 1 の(A)~(C)で製造した飲質ファ 素樹脂溶液に15重量部のメチルエチルケトン (MBK)を加え、25℃におけるB型粘度計

(二) 積暦シートの接合

(ロ)で製造したシートを約30mm中で重ね合わせ、熱風溶接機(Karl Leister社製 ライスター1A型) にて重ね合わせ部分のシートの内側に熱風(220~250℃)を送りこみながらハンドローラーで圧着してシート同志の接合を行なった。

(*) 接合シートの特性

実施例1の(E)に示したものと同一の方法で接合部の引張試験を行ったところ、引張破断荷重は78 kg/25 mm と測定された。一方(こ)と同様の方法で接合した東レ師製T-8000シートの接合部強度は88 kg/25 mm であり、その関者に大きな差異は認められなかった。

(4) 屋外曝露試験

(II) で製造したシートならびに比較例として東レ時製T-8000を垂直に保持して屋外に隔離して6ヶ月後の表面状態を観察したところ、飲質ファ素樹脂面にはホコリが付着していたものの水洗により除去は簡単であった。一方

での粘度を約1000cpに調整した。

(ロ) 積屑シートの製造

ポリエステルクロスと軟質塩化ビニル樹脂8000厚み約600μ)の片面にPMMA系接着剤(日本触媒酸商品番号ポリメントNK350) 固形分譲度35%、粘度500cp(25℃)] をグラビア印刷法にない、ちの一分のでは、50~60℃では、10~2~3 μ厚の接着層ができませる。 大きない では、10~2~3 μ厚質ファーを形成液を同様の方法で接着層の上に過過を影響を表現した。 大きない では、150℃の数別の皮膜を成剤を変した。 の後の数質ファニーを関係を発展のある。 では、150℃の数別の皮膜を成剤をできる。 の後のの後間のとする積層シートを得た。

(A) 軟質ファ素樹脂皮膜の密着性の測定

JIS D0202ごばん目試験方法に規定されているセロハンテープ引きはがし試験における 結果は100/100であり軟質フッ素樹脂皮膜と、 ターポリンの密着性は良好であった。

塩化ビニル樹脂面は表面の肌荒れが認められ、 茶色のスジ状の汚れが付着しており、該樹脂 面の汚れは水洗にても除去不能であり、実施 例における積層シートの耐候性、防汚性が優れていることが明らかとなった。

比較例 1

実施例2で用いた東レ脚製ターポリン(T-8000)の表面に、防汚性、耐候性付与のためのフィルムとして市販されているPVDF複合フィルム(呉羽化学機製商品番号ST-50Y、厚み約50μ)をプレス成形機にて180~190℃の温度、10kgf/cdの圧力で熱溶着した。裏面にはPMMA系接着剤のSC-462を聴くコーティングし常温で溶剤を揮散させて2~3μ厚の接着層を形成した。

この模型シートを実施例1の(B)に示したと 同様な方法で、高周波ウェルダーによる接合を ばみたが高周波ウェルダーの条件を種々変化さ でも充分な接合強度を育するものは得られな がかった。

さらに上記で得られた積眉シートと、実施例

2 で得た積周シートの防シワ度をJISL1096に規定されている針金法によって測定した(23℃、無処理)。その結果を第2表に示す。

第2表

積層 シート	阴角度 (*)	シワの回復率(%)
T-8000	165	92
実施例 2	165	92
比較例1	140	78

この結果、本発明による構造膜材は従来提唱されているPVDF等の硬いフッ素樹脂フィルムの積層体に比べて、高周波溶着性ならびに防シワ性に優れていることが明らかである。 比較例 2

(A) クラフト重合を伴わない 軟質フッ 素樹脂の 製造

10 & 容景のステンレス製オートクレーブに水 5 kg、過硫酸カリウム10g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム10gを加え、排気後フッ化ビニリデン単量体2400g、クロロトリ

(D) シートの高周波ウェルダーによる接合試験ならびに接着性試験

実施例1の(E)に示したのと同様な方法でシートの高周波溶着を行なった。高周波ウェルダーの条件は実施例1と同一条件では充分な溶着強度が得られなかったため出力調整目 変50で8秒間行なった。

実施例1の(E)に示した方法で引張試験を常温および屋外での使用を考慮して80℃で行なった。その結果を第3次に示すが、実施例1との差異は明らかであり、軟質フッ素樹脂として、本発明の提唱するグラフト共頂合体が優れていることがわかる。

第3表 接合シートの引張試験

	引張強さ	kg / 25 mm
	23 °C	7 08
実施例 1	82	68
比較例 2	63	12

フルオロエチレン単量体598gを仕込み複拌しながら48での温度で14時間重合反応を行ない、乳白色のラテックスを得た。このラテックスを塩折し濾過洗浄後乾燥して白色粉末2.6kgを得た。このポリマーを120でにと測定された。またこのポリマーを120でに加熱では下れたシート状成形物を圧縮成形(温度140で、圧力80kg f/cl)して2mm 厚×160mm×160mmのシートを製造した。このシートのショアーD硬度場別とほぼ同様の柔軟性を有していた。

(B) 溶解

実施例 1 の (C) に示したのと同様な方法で 前記ポリマーを D M F に溶解した。この溶液 の 25 T における粘度は B 型粘度計にて 5100 cps と 測定された。

(C) 積層シートの製造

実施例 1 の (D) に示したのと同様な方法で 積層シートを製造した。

〔発明の効果〕

本発明の構造膜材料更にはこれを用いた膜状構造物は、上記のように構成されているので従来のように接着テープや溶接棒を使用することになく、直接の熱風溶着、高周波溶着することにより充分な膜接合強度が得られるため、施工の簡易化、大面積化に変するところが大である。

また表面材として軟質フッ素樹脂を使用しているため、防汚性、耐候性、透明性、防シワ性、低燃焼性、気密性に優れており、層間はくりやキレツが生じることがない。また本発明の構造膜材料は前記のような一貫生産方式により大量にかつ高速に生産することが可能であると云う特徴を有する。

特許出願人 セントラル硝子株式会社 代 理 人 弁理士 坂 本 栄 一

